

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC979 U.S. PTO
09/986067
11/07/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-345124

出 願 人

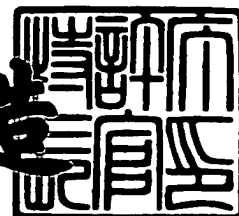
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2001年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3086051

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1001171

【提出日】 平成12年11月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 樟本 靖幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 藤本 正久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 藤谷 伸

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 桑野 幸徳

【代理人】

【識別番号】 100087572

【弁理士】

【氏名又は名称】 松川 克明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009656

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401514

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極における正極材料に、空間群 R 3 m の結晶構造を有する遷移金属酸化物（但し、 LiCoO_2 を除く。）を用いると共に、負極にリチウムを含有する負極材料を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極における負極材料に、金属リチウム又はリチウム合金を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載した非水電解質二次電池において、上記の空間群 R 3 m の結晶構造を有する遷移金属酸化物が NaFeO_2 であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極材料が、 Li-Si 合金であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池に係り、特に、その正極に用いる正極材料を改善して、電池容量の高い非水電解質二次電池が得られるようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池の 1 つとして、有機溶媒を用いた非水電解質を用い、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うようにした非水電解質二次電池が利用されるようになった。

【0003】

そして、このような非水電解質二次電池においては、一般に、正極における正極材料に LiCoO_2 等のリチウムの吸蔵、放出が可能なりチウム-遷移金属複合酸化物が使用されており、また負極における負極材料に黒鉛等の炭素材料が広く使用されていた。

【0004】

ここで、このような非水電解質二次電池において、負極材料として用いられる黒鉛の比容量は約 370 mAh/g であるのに対して、正極材料として用いられる LiCoO_2 の場合、 LiCoO_2 中における Li が十分に放出されず、比容量は 150 mAh/g 程度になっており、このような非水電解質二次電池におけるエネルギー密度は 150 Wh/kg 程度であった。

【0005】

しかし、近年においては、このような非水電解質二次電池が携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電源として広く使用されるようになり、非水電解質二次電池におけるエネルギー密度をさらに高めて、高い電池容量を得られるようにすることが要望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、正極に用いる正極材料の比容量を向上させて、エネルギー密度を高め、電池容量の高い非水電解質二次電池重が得られるようにすることを課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

この発明における非水電解質二次電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極における正極材料に、空間群 $R\bar{3}m$ の結晶構造を有する遷移金属酸化物（但し、 LiCoO_2 を除く。）を用いると共に、負極にリチウムを含有する負極材料を用いるようにしたのである。

【0008】

ここで、この発明における非水電解質二次電池においては、先ず放電を行って、負極における負極材料に含まれているリチウムを、上記の空間群 R 3 m の結晶構造を有する遷移金属酸化物（但し、 LiCoO_2 を除く。）を用いた正極材料に挿入させ、その後、この正極と負極との間でリチウムイオンを移動させて充放電を行うようになっている。

【0009】

ここで、上記のように先ず放電を行って、負極における負極材料に含まれているリチウムを、空間群 R 3 m の結晶構造を有する遷移金属酸化物（但し、 LiCoO_2 を除く。）を用いた正極材料に挿入させるようにすると、多くの量のリチウムを充放電に関与させることができるようになり、正極材料における比容量が高くなってエネルギー密度が向上し、電池容量の高い非水電解質二次電池が得られるようになる。

【0010】

ここで、空間群 R 3 m の結晶構造を有する遷移金属酸化物としては、 NaFeO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 等が存在するが、この発明における非水電解質二次電池において、 LiCoO_2 を除いたのは、 LiCoO_2 の場合、先の放電によって負極材料に含まれているリチウムを挿入させると、その後、正極からリチウムが放出されなくなって、充放電が行えなくなるためである。これは、リチウムの挿入により LiCoO_2 の結晶構造が変化したためであると考えられる。

【0011】

これに対して、空間群 R 3 m の結晶構造を有する他の遷移金属酸化物の場合、特に NaFeO_2 の場合には、先の放電によって負極材料に含まれているリチウムを挿入させた後においても、正極からリチウムが適切に放出されて、正極材料における比容量が非常に高くなり、エネルギー密度が著しく向上して、電池容量の高い非水電解質二次電池が得られるようになる。

【0012】

また、この発明における非水電解質二次電池において、負極に用いる負極材料は、上記のようにリチウムを含有しており、先の放電によりリチウムを上記の正

極材料に供給できるものであればよく、例えば、金属リチウムや各種のリチウム合金を用いることができる他、リチウムを吸蔵させた炭素材料等を用いることもでき、特に、比容量の高い $Li-Si$ 合金を用いることが好ましい。

【0013】

また、この発明における非水電解質二次電池において、上記の有機溶媒を用いた非水電解質としては、従来より一般に使用されているものを用いることができる。

【0014】

そして、その有機溶媒としては、非水電解液において従来より一般に使用されている公知の有機溶媒を使用することができ、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステルや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル等を1種又は複数混合させたものを用いることができる。

【0015】

また、この非水電解質において、上記の有機溶媒に溶解させる溶質としても公知のものを使用することができ、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム $LiCF_3SO_3$ 、ヘキサフルオロリン酸リチウム $LiPF_6$ 、過塩素酸リチウム $LiClO_4$ 、テトラフルオロホウ酸リチウム $LiBF_4$ 、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等のリチウム化合物を用いることができる。

【0016】

さらに、この発明における非水電解質二次電池においては、正極と負極とを分離させるセパレータ等についても従来より一般に使用されている公知のものを用いることができる。

【0017】

【実施例】

以下、この発明の非水電解質二次電池について、実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例における非水電解質二次電池の場合、正極材料における

比容量が大きくなってエネルギー密度が向上し、高い電池容量が得られるようになることを、実験に基づいて明らかにする。なお、この発明における非水電解質二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【 0 0 1 8 】

この実施例においては、下記のようにして作製した正極と非水電解液とを用いるようにした。

【 0 0 1 9 】

[正極の作製]

正極を作製するにあたっては、正極材料に空間群 $R\bar{3}m$ の結晶構造を有する遷移金属酸化物である $NaFeO_2$ を用い、この $NaFeO_2$ が 40 重量部、導電剤であるアセチレンブラックが 40 重量部、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンが 20 重量部の割合になるように混合した後、これを直径が 16 mm、厚みが 0.1 mm の円板状に加圧成形し、これを 110℃ で真空乾燥させて正極を作製した。

【 0 0 2 0 】

[非水電解液の作製]

非水電解液を作製するにあたっては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒に、6 フッ化リン酸リチウム $LiPF_6$ を 1 mol / kg の割合で溶解させて非水電解液を作製した。

【 0 0 2 1 】

そして、図 1 に示すように、試験セル 10 内に、上記のようにして作製した非水電解液 14 を収容させると共に、上記のようにして作製した正極を作用極 11 に用い、負極になる対極 12 と、参照極 13 とにそれぞれ金属リチウムを用いるようにした。

【 0 0 2 2 】

そして、上記の試験セル 10 において、まず、放電電流 2 mA で参照極 13 に対する作用極 11 の電位が 0.5 V になるまで放電を行った後、充電電流 2 mA で参照極 13 に対する作用極 11 の電位が 4.0 V になるまで充電を行った。そ

の後も、同様にして放電と充電とを繰り返して行った。図 2 において、第 1 回目の放電時における電圧と正極における正極材料の比容量 (mAh/g) との関係を示す放電曲線を破線で、第 1 回目の充電時における電圧と正極における正極材料の比容量 (mAh/g) との関係を示す充電曲線を実線で示した。また、図 3 において、第 2 回目の放電時における電圧と正極における正極材料の比容量 (mAh/g) との関係を示す放電曲線を破線で、第 2 回目の充電時における電圧と正極における正極材料の比容量 (mAh/g) との関係を示す充電曲線を実線で示した。

【 0 0 2 3 】

また、上記のような放電と充電とを 1 サイクルとして、放電と充電とを繰り返して行い、各サイクルの放電時における正極材料の比容量 (mAh/g) を求め、その結果を図 4 に示した。

【 0 0 2 4 】

さらに、各サイクルにおける放電容量に対する充電容量の比率、すなわち放充電効率 (%) を求め、その結果を図 5 に示した。

【 0 0 2 5 】

これらの結果から明らかなように、正極材料に空間群 $R\bar{3}m$ の結晶構造を有する遷移金属酸化物である NaFeO_2 を用いた場合、第 1 回目の放電時においては、正極材料の比容量が 993 mAh/g と非常に高くなっており、また第 1 回目と第 2 回目との間においては正極材料の比容量が大きく低下したが、このように比容量が大きく低下した 2 回目以降においても、従来の比容量が 150 mAh/g 程度の LiCoO_2 に比べると、非常に高い比容量を示した。

【 0 0 2 6 】

また、第 2 回目以降においては、正極材料の比容量の低下は非常に少なく、放充電効率も 100% に近い値になっており、高い容量で安定した充放電が行えるようになっていた。

【 0 0 2 7 】

次に、正極材料に比容量が 993 mAh/g になった上記の NaFeO_2 を用いると共に、負極材料に特願 2000-321200 号や特願 2000-321

201号に示す比容量が3000mAh/gになったLi-Si合金を用いた実施例の非水電解質二次電池と、正極材料に比容量が150mAh/gになったLiCoO₂を用いると共に、負極材料に比容量が370mAh/gになった黒鉛を用いた比較例の非水電解質二次電池において、電池電圧を求めると共に、第1回目のサイクル時における容量密度(Ah/kg)を下記の式(1)により求め、さらにエネルギー密度(Wh/kg)を下記の式(2)によって求め、その結果を下記の表1に示した。

【0028】

容量密度 = (正極材料の比容量 × 負極材料の比容量) / (正極材料の比容量 + 負極材料の比容量) … (1)

【0029】

エネルギー密度 = 容量密度 × 電池電圧 … (2)

【0030】

【表1】

	正極材料		負極材料		容量密度 (Ah/kg)	エネルギー密度 (Wh/kg)
	種 類	比容量 (mAh/g)	種 類	比容量 (mAh/g)		
実施例	NaFeO ₂	993	Li-Si 合金	3000	746	448
比較例	LiCoO ₂	150	黒 鉛	370	107	384

【0031】

この結果から明らかなように、実施例の非水電解質二次電池は、比較例の非水電解質二次電池に比べて、容量密度及びエネルギー密度が大きく向上していた。

【0032】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明における非水電解質二次電池においては、正極における正極材料に、空間群 R 3 m の結晶構造を有する遷移金属酸化物（但し、 LiCoO_2 を除く。）を用いると共に、負極にリチウムを含有する負極材料を用いるようにし、先ず放電を行って、負極材料に含まれているリチウムを上記の正極材料に挿入させた後、この正極と負極との間でリチウムイオンを移動させて充放電を行うようにしたため、多くの量のリチウムを充放電に関与させることができるようになり、正極材料における比容量が高くなって、エネルギー密度が向上し、高い電池容量をもつ非水電解質二次電池が得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の実施例において使用した試験セルの概略説明図である。

【図 2】

上記の実施例の試験セルにおいて、1 サイクル目における放電及び充電の特性を示した図である。

【図 3】

上記の実施例の試験セルにおいて、2 サイクル目における放電及び充電の特性を示した図である。

【図 4】

上記の実施例の試験セルにおいて、サイクル数と正極材料の比容量との関係を示した図である。

【図 5】

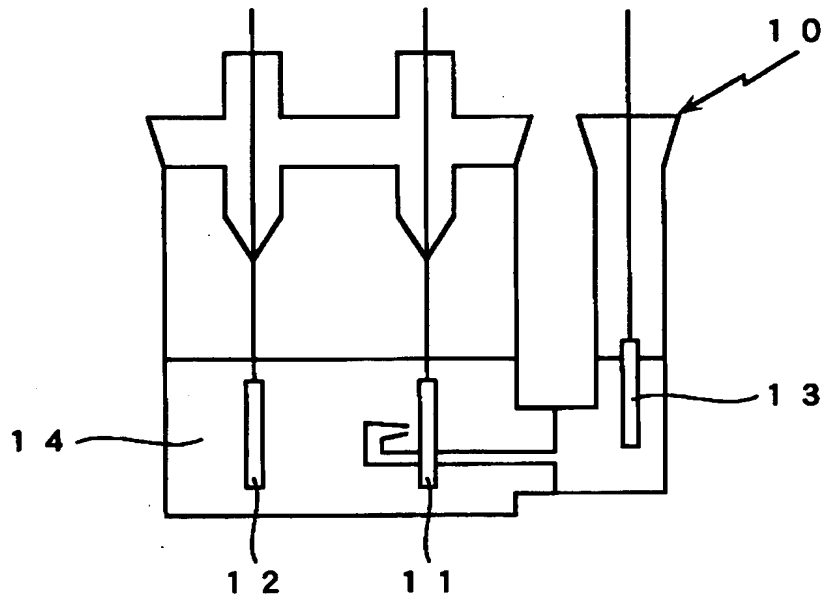
上記の実施例の試験セルにおいて、サイクル数と放充電効率との関係を示した図である。

【符号の説明】

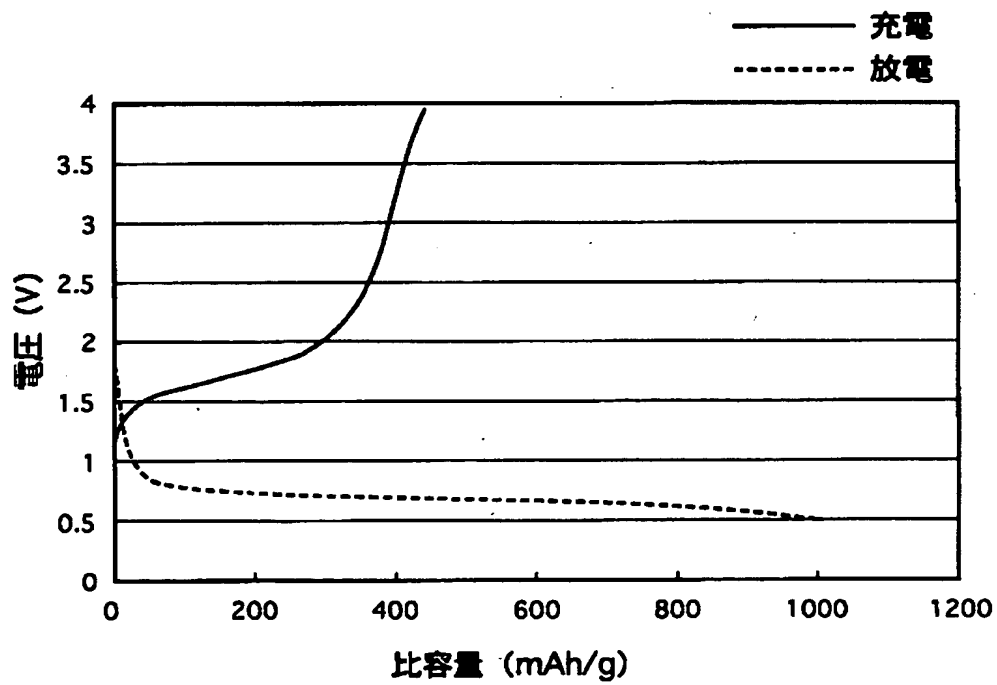
- 1 0 試験セル
- 1 1 作用極（正極）
- 1 2 対極（負極）
- 1 3 参照極
- 1 4 非水電解液（非水電解質）

【書類名】 図面

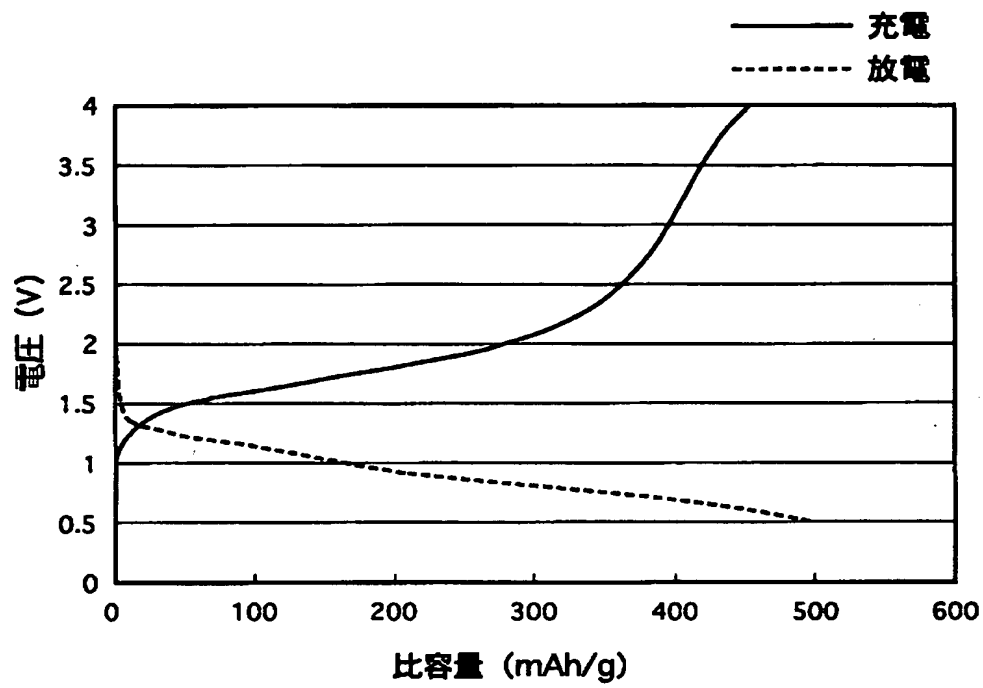
【図 1】



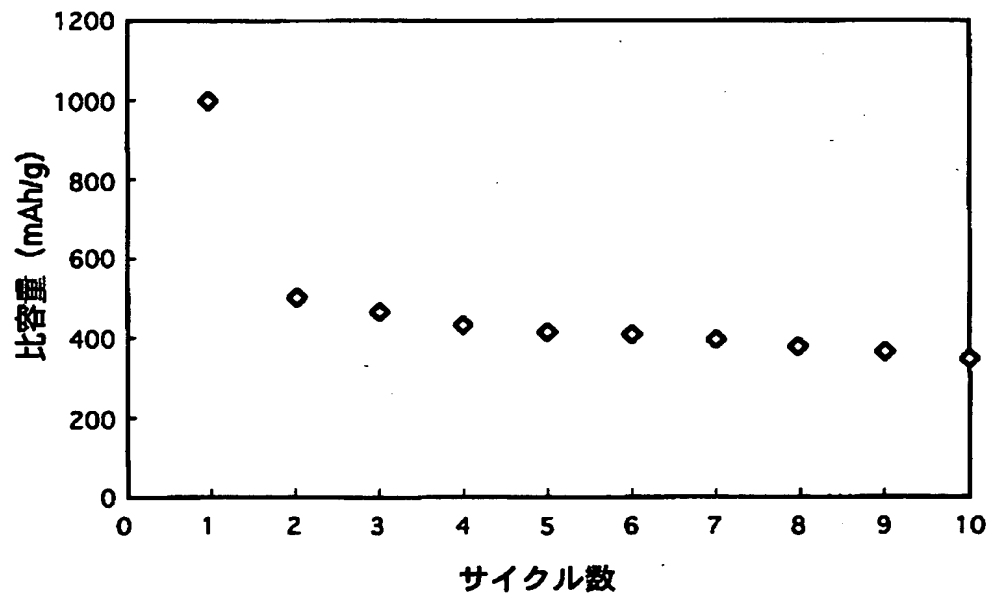
【図 2】



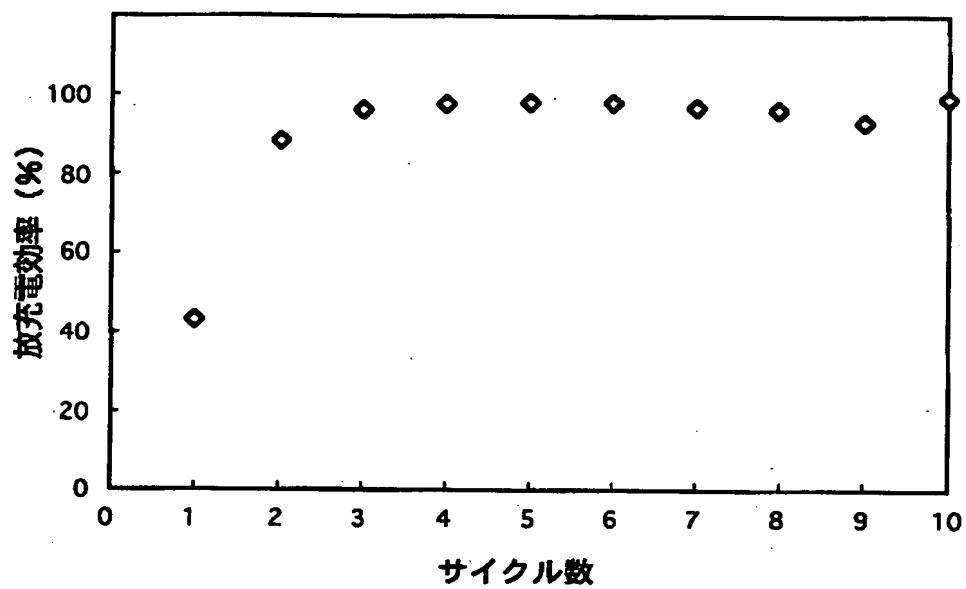
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、正極における正極材料の比容量を高めて、エネルギー密度を向上させ、高い電池容量をもつ非水電解質二次電池が得られるようにする。

【解決手段】 正極 1 1 と、負極と 1 2、有機溶媒を用いた非水電解質 1 4 とを備えた非水電解質二次電池において、正極における正極材料に、空間群 R 3 m の結晶構造を有する遷移金属酸化物（但し、 LiCoO_2 を除く。）を用いると共に、負極にリチウムを含有する負極材料を用いた。

【選択図】 図 1

特2000-345124

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名 三洋電機株式会社